

7. Yang qiaofang. Investigation of new digesting technology of diaspore / qiaofang Yang, qingjie Zhao, lijuan Qi // Light Metals, 2003. P.159-166.
8. Suss A.G. Tube digesters: protection of heating surfaces and scale removal / A.G. Suss, I.V. Paromova, T.N. Gabrielyan, S.S. Snurnitsyna, A.V. Panov, I.V. Lukyaov // Light Metals, 2004. P.137-142.
9. Совместное выщелачивание бокситов и спеков. / И.В. Логинова [и др.] // Известия ВУЗов. Цветная металлургия, 1986. №4. С.43-48.
10. Ни Л.П. Производство глинозема: справочное издание. / Л.П.Ни, В.Л. Райзман, О.Б. Халяпина. Алма-Аты: Институт металлургии и обогащения, 1998. 356с.
11. Бенеславский С.И. Минералогия бокситов. / С.И. Бенеславский. «Недра». 1974. С.168, 50-53.
12. Термический анализ минералов и горных пород. / В.Л. Иванов [и др.]. Л., «Недра», 1974, 399с, 127-133с.
13. К вопросу о повышении эффективности выщелачивания спеков. / И.В. Логинова [и др.] // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 1986. №5. С.39-42.
14. Ходоров Е.И. Техника спекания шихт глиноземной промышленности. / Е.И.Ходоров, Н.С. Шморгуненко. М.: Металлургия, 1978. 320с.

УДК 669.712

Роль соединений кальция в процессе обескремнивания алюминатных растворов

С.А.Абакумов¹, С.А.Бибанаева², Н.А.Сабирзянов², В.Н.Корюков¹

¹УрФУ, г. Екатеринбург

²ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург

В настоящее время оксид кальция является одной из наиболее эффективных обескремнивающих добавок, используемых в производстве

глинозема. О причинах положительного влияния оксида кальция на обескремнивание алюминатных растворов в разное время высказывались различные соображения.

Еще в 40-х годах прошлого века мнение о роли оксида кальция в процессе обескремнивания алюминатных растворов сводилось к следующему: первоначально в алюминатном растворе образуется гидроалюмосиликат натрия или алюмокремниевый комплекс, в которых затем при взаимодействии с добавляемым оксидом кальция или образовавшимся в растворе кальциевым гидроалюминатом ионы натрия замещаются на ионы кальция с образованием кальциевого гидроалюмосиликата, аналогичного по составу натриевому гидроалюмосиликату - $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1,75 - 2)\text{SiO}_2 \cdot (1 - 2)\text{H}_2\text{O}$. Согласно такому представлению, образовавшиеся при обескремнивании алюминатных растворов с добавкой оксида кальция твердые фазы должны состоять из смеси гидроалюмосиликатов натрия и кальция с одинаковым отношением компонентов. Для получения удовлетворительных результатов добавка оксида кальция должна быть значительно больше, чем это требуется.

При взаимодействии оксида кальция с натриевыми алюминатными растворами, содержащими некоторое количество соды, сначала образуется кальцит CaCO_3 , а затем трехкальциевый гидроалюминат $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C_3AH_6). При образовании гидроалюминатов кальция основное количество содержащегося в растворе оксида алюминия вступает в реакцию с оксидом кальция быстро, после чего идет медленное доосаждение Al_2O_3 до равновесного или устойчивого молярного отношения $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3$ в твердой фазе. Скорость образования трехкальцевого гидроалюмината значительно больше скорости выпадения SiO_2 в осадок.

Образование трехкальцевого гидроалюмината при обескремнивании натриевых алюминатных растворов с добавкой оксида кальция Аракелян и др. представляют как внедрение алюмината натрия в кристаллы гидроксида кальция и замещение гидроксильных групп в $\text{Ca}(\text{OH})_2$ группой $\text{Al}(\text{OH})_6$. Образование же твердого раствора состава

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot (6-2n)\text{H}_2\text{O}$ происходит путем частичного замещения двух молекул воды в C_3AH_6 одной молекулой SiO_2 .

В процессе обескремнивания натриевых алюминатных растворов с добавкой оксида кальция согласно Еремину и др. имеет место наложение двух гетерогенных реакций на частицах CaO . Сначала на поверхности частиц оксида кальция образуется пористая пленка трехкальциевого гидроалюмината, через которую ионы натриевого алюминатного раствора медленно диффундируют вглубь частиц CaO , причем с повышением температуры скорость диффузии увеличивается. Трехкальциевый гидроалюминат постепенно насыщается кремнеземом из раствора, превращаясь в трехкальциевый гидроалюмосиликат, после чего SiO_2 из раствора диффундирует в C_3AH_6 уже через слой $\text{C}_3\text{AS}_n\text{H}_{6-2n}$, образовавшегося на поверхности. В любой момент времени твердая частица в щелочном алюминатном растворе представлена тремя слоями: внутри - CaO , затем C_3AH_6 и ближе к поверхности – твердый раствор $\text{C}_3\text{AS}_n\text{H}_{6-2n}$ с некоторым градиентом концентрации SiO_2 в нем.

Обескремнивание натриевых алюминатных растворов можно проводить с добавкой трехкальциевого гидроалюмината. При нагревании низкомодульных натриевых алюминатных растворов средних концентраций с добавкой $11,8 \text{ г/дм}^3$ трехкальциевого гидроалюмината при температуре 100°C за 6-8 ч можно получить кремневые модули порядка 1000-1400. Значительно труднее проходит обескремнивание низкомодульных концентрированных натриевых алюминатных растворов – при 110°C высокие кремневые модули достигаются только в присутствии больших количеств $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Яшунин и др. добились глубокого обескремнивания концентрированных высокомодульных натриевых алюминатных растворов при температуре 110°C в течении 4 часов в присутствии $45-60 \text{ г/дм}^3$ $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Однако при перемешивании близких по составу высокомодульных алюминатных растворов в изометрических условиях (при 110°C) в течение 5 ч. в присутствии $49,1 \text{ г/дм}^3$ кремневые модули не превышают 438.

В политермических условиях нагревания концентрированных низкомодульных алюминатных растворов в присутствии $94,73 \text{ г/дм}^3$ $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или концентрированных высокомодульных алюминатных растворов в присутствии $63,58 \text{ г/дм}^3$ $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ можно почти полностью удалить SiO_2 из раствора. При этих параметрах, по-видимому, создаются лучшие условия кристаллизации кальциевого алюминатного гидрограната за счет пересыщения алюминатных растворов по SiO_2 и увеличения растворимости C_3AH_6 с понижением температуры.

В качестве активной добавки в производстве глинозема М.Г. Манвелян предложил использовать метасиликат кальция (CaSiO_3), полученный при комплексной переработке пород типа нефелиновых сиенитов. По схеме этого метода нефелин-сиенитовая порода подвергается автоклавной обработке щелочными растворами, в результате чего в них переходит 43-45 % SiO_2 , содержащейся в породе. Твердая фаза – химический концентрат – промывается и далее перерабатывается на глинозем, а полученные после промывки химического концентрата разбавленные щелочно – кремнезёмистые растворы, содержащие $50\text{-}60 \text{ г/дм}^3$ SiO_2 , подвергаются каустификации известью, в результате чего из них выделяется метасиликат кальция. При полной карбонизации метасиликата кальция образуется карбонизированный метасиликат кальция – $(\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2)$ – однородный продукт, состоящий из гомогенной смеси свежееобразованных частиц углекислого кальция и кремнезема почти в эквимолекулярном соотношении.

Метасиликаты кальция обладают рядом ценных свойств, которые обеспечили возможность их успешного применения в качестве обескремнивающих добавок: они дисперсны, имеют сильно развитую поверхность, обладают адсорбционными свойствами, не комкуются и не слёживаются. Они могут быть применены в качестве обескремнивающей добавки к щелочным алюминатным растворам без предварительной сушки. Кроме того, не требуется готовить специальную суспензию метасиликатов

кальция типа известкового молока. Фильтрация пульпы «метасиликат кальция + алюминатный раствор» проходит без затруднений, как и пульпы «известь + алюминатный раствор».

Результаты обескремнивания натриевых алюминатных растворов в аналогичных условиях с добавкой как не карбонизированного, так и карбонизированного метасиликатов кальция практически совпадают.

Дозировка метасиликата кальция оказывает существенное влияние на результаты обескремнивания натриевых алюминатных растворов лишь при сравнительно низких температурах, а при более высоких температурах основная часть растворенного кремнезема выделяется в твердую фазу при добавке всего $2,53 \text{ г/дм}^3$ метасиликата кальция. Повышение температуры способствует уменьшению содержания SiO_2 в натриевых алюминатных растворах, обескремнивание которых осуществляется в присутствии метасиликата кальция. При этом для кривых изменения содержания SiO_2 в растворах температура 135°C является «переломной», так как при повышении температуры натриевых алюминатных растворов от 100 до 135°C имеет место резкое снижение содержания SiO_2 , а при дальнейшем повышении температуры до 150 - 170°C содержание SiO_2 в растворах мало изменяется.

В аналогичных условиях обескремнивания натриевых алюминатных растворов с добавкой одинаковых количеств химически чистого оксида кальция и метасиликатов кальция (не карбонизированного и карбонизированного) получаются очень близкие результаты.

Обескремнивание натриевых алюминатных растворов без ухудшения показателей может быть осуществлено в присутствии одной порции метасиликата кальция (не карбонизированного или карбонизированного), несколько раз возвращенного в процесс обескремнивания без его предварительной промывки от маточного раствора и сушки.

При обескремнивании натриевых алюминатных растворов в присутствии карбонизированного метасиликата кальция выделяются твердые фазы, в

которых основная часть оксида алюминия и оксида кремния связана в натриевый гидроалюмосиликат.

При обескремнивании таких же растворов в аналогичных условиях в присутствии $2,5 \text{ г/дм}^3$ оксида кальция выделяются твердые фазы, в которых также большая часть Al_2O_3 и SiO_2 связана в натриевый гидроалюмосиликат. По мере повышения дозировки оксида кальция до 10 г/дм^3 доля натриевого гидроалюмосиликата в твердых фазах уменьшается и одновременно повышается доля трехкальциевого гидроалюмината и гидрограната.

Твердые фазы, получаемые при обескремнивании натриевых алюминатных растворов с добавкой метасиликатов кальция, состоят из натриевого гидроалюмосиликата, трехкальциевого гидроалюмината, гидрограната и карбоната кальция. Соотношение этих соединений в твердых фазах зависит от температуры обескремнивания и природы метасиликата кальция.

В описаны некоторые методы и технологии по обескремниванию алюминатных растворов. В них предлагаются для применения в процессе обескремнивания различные соединения кальция. В промышленных условиях предел удаления SiO_2 из алюминатных растворов зависит от эффективности применяемого способа обескремнивания.

УДК 669.712

Меры по повышению эффективности разложения алюминатных растворов

С.А. Суворков, В.Н. Корюков

УрФУ, г. Екатеринбург

В настоящее время производство глинозема – крупнейшая отрасль промышленности, главным образом влияющая на производство алюминия. Быстрое развитие производства алюминия и как следствие, производства